Münster 1935 No/9 Phil DiSS

Chemie

Glyceride des hydrierten Erdnußöles

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Ferdinand Hallermann

Apotheker und Nahrungsmittelchemiker
aus Arnsberg i. Westf.

1935

Druck: Heinrich Pöppinghaus o. H.-G., Bochum-Langendreer.

Referent: Professor Dr. A. Bömer.
Dekan: Professor Dr. A. Eitel.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1933.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555426_0117

Über Glyceride des Erdnußöles ist bisher nicht gearbeitet worden. Ebenso ist die Zusammensetzung der Glyceride des hydrierten Erdnußöles noch unbekannt. Wie bei den meisten Fetten und Ölen erstreckte sich vielmehr auch bei dem Erdnußöle die Untersuchung nur auf die Fettsäuren. Ich habe es daher unternommen, reine Glyceride aus hydriertem Erdnußöle darzustellen.

A. Untersuchung der Fettsäuren.

Heiduschka und Felser[1]) geben die Zusammensetzung der Fettsäuren eines von ihnen untersuchten Erdnußöles, wie folgt, an:

Arachinsäure	2,3%	Palmitinsäure	4,0%
Lignocerinsäure	1,9 „	Ölsäure (+ Hypogaeasäure)	79,9 „
Stearinsäure	4,5 „	Linolsäure	7,4 „

Nach Grün[2]) schwankt die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches des Erdnußöles innerhalb weiter Grenzen.

Gesättigte Säuren	Palmitinsäure	4,8—8,5 %	13 —22 %
	Stearinsäure	4,5—6,2 „	
	Arachinsäure	2,3—4,9 „	
	Lignocerinsäure	1,9—3,1 „	
	Hexakosansäure	0,04 „	
	wahrscheinlich allgemein größer	0,1—0,2 „	
Ölsäure			51,6—79,9 „
Linolsäure			7,4—26,0 „

Unverseifbarer Anteil ist 0,3—1%. Der Schmelzpunkt des Phytosterinacetates ist 128—129°.

Die chemischen Kennzahlen schwanken ebenso:

Verseifungszahl	Jodzahl	Rhodanzahl
188—197	83—103	70,1—72,4

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1919, **38**, 241.
2) Grün, Analyse der Fette und Wachse, Bd. II, Berlin 1929, S. 251.

Diese Kennzahlen ändern sich bei einer Hydrierung verschiedenartig, je nachdem, wie weit die Hydrierung geleitet wird. Bei dem untersuchten Erdnußöl war sie nicht bis zu Ende durchgeführt, sondern das Öl war „angehärtet".

Der chemische Verlauf dieses Härtungsvorganges ist nicht eindeutig geklärt. Es entstehen dabei in größeren Mengen eine oder mehrere feste Ölsäuren. Diese festen Ölsäuren — Isoölsäuren — können einerseits bei der Hydrierung von Linolsäure gebildet werden, indem zunächst nur die eine Doppelbildung abgesättigt wird, anderseits ist aber auch eine Verschiebung der Doppelbindung der Ölsäure insofern möglich, als die gebildete Stearinsäure zum Teil dehydriert werden und so eine Isoölsäure entstehen kann.

Isoölsäure kommt in größeren Mengen in natürlichen Fetten und Ölen nicht vor. Sie ist das Produkt der Fetthärtung.

Das hydrierte Erdnußöl zeigte folgende Kennzahlen:

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Rhodanzahl
33,7 °	191,2	71,8	67,1

Der Schmelzpunkt wurde nach dem Verfahren von A. Bömer[1]) im U-förmigen Schmelzröhrchen mit einem verkürzten Thermometer nach Anschütz bestimmt. Die Bestimmung der Verseifungszahl erfolgte durch Verseifen des Fettes mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme nach Köttstorfer[2]). Die Jodzahl wurde nach Hanus[3]) mit Jodmonobromidlösung, die Rhodanzahl nach Kaufmann[4]) festgestellt.

Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren nach der Bleisalz-Alkoholmethode von E. Twitchell[5]) ergab:

	Feste Fettsäuren a. 52,5%	Flüssige Fettsäuren b. 47,5%
Einwaage: 7,6800 g Fettsäuren		
a. feste Fettsäuren	3,9350 g = 51,2 %	— 52,5 %
b. flüssige „	3,5620 „ = 46,4 „	— 47,5 „
	7,4970 g 97,6 %	100,0 %

Der Anteil des Unverseifbaren und die Differenz durch Arbeitsverluste betrug 2,4 %. Auf die Einwaage berechnet war also der Gehalt an festen und flüssigen Fettsäuren 51,2 % + 46,4 % = 97,6 %. Setzt man dagegen die Summe der Ausbeuten an festen und flüssigen Fettsäuren gleich 100 %, so ergaben sich die Werte 52,5 % + 47,5 % = 100,0 %. In der gleichen Weise wurde auch bei den folgenden Trennungen nach Twitchell der Prozentgehalt berechnet. Zum Vergleich wurde aber in jedem Falle die wirkliche Ausbeute ebenfalls angegeben.

---

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1909, **17**,363.
2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1879, **18**,199.
3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1901, **4**,913.
4) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. 1926, **51**,15.
5) Seifensiederztg. 1921, **48**, 1005, 1026.

Die festen Fettsäuren waren weiß, die flüssigen in der Kälte opalisierend getrübt, in ätherischer Lösung und ebenso in der Wärme waren sie klar.

Die flüssigen Fettsäuren b wurden erneut nach Twitchell getrennt. Dabei wurden

feste Fettsäuren	flüssige Fettsäuren
c. 21,8%	d. 78,2%

erhalten.

Einwaage: 3,5620 g flüssige Fettsäuren		
c. feste Fettsäuren	0,7400 g = 20,8 %	— 21,8 %
d. flüssige „	2,6480 „ = 74,3 „	— 78,2 „
	3,3880 g 95,1 %	100,0 %

Auf die Menge der ersten Trennung bezogen, ergab sich c. 21,8% × 0,475 = 10,4% und d. 78,2% × 0,475 = 37,1%.

In einem Teile der Fettsäuren a und b wurden die gesättigten Fettsäuren nach der Vorschrift von Bertram[1]) abgeschieden. In a waren 36,2%, auf die Gesamtfettsäuren berechnet, 19,0% gesättigte Fettsäuren vorhanden.

Einwaage: 3,4490 g feste Fettsäuren nach Twitchell, darin 1,2472 g gesättigte Fettsäuren = 36,2 %; 36,2 % × 0,525 = 19,0 %.

In b waren noch 5,8%, auf die Gesamtfettsäuren berechnet 2,7% gesättigte Fettsäuren enthalten.

Einwaage: 7,1900 g flüssige Fettsäuren nach Twitchell, darin 0,4155 g gesättigte Fettsäuren = 5,8 %; 5,8 % × 0,475 = 2,7 %.

Übersicht.

Trennungen nach Twitchell	Fettsäuren fest	Fettsäuren flüssig
Die Gesamtfettsäuren ergaben	a 52,5%	b 47,5%
Der flüssige Anteil b ergab noch	c 10,4 „	d 37,1 „
	62,9%	

Trennungen nach Bertram	gesättigte Fettsäuren
Die festen Fettsäuren a ergaben	19,0%
„ flüssigen „ b „	2,7%
	21,7%

Die Differenz zwischen den festen und den gesättigten Fettsäuren ergab den Gehalt der Gesamtfettsäuren an Isoölsäure: 62,9% — 21,7% = 41,2%.

Zu dem gleichen Ergebnis des Gehaltes an Isoölsäure kommt man auch, wenn man die Jodzahl der festen Anteile nach

1) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. 1928, 55,180.

Twitchell a und c und ihren prozentualen Anteil an den Gesamtfettsäuren zu Grunde legt. Diese Jodzahlen waren

				gesättigt	ungesättigt
a.	52,5%	Jodzahl 54,7	=	20,6%	31,9%
c.	10,4 „	„ 77,4	=	1,5 „	8,9 „
				22,1%	40,8%.

Aus der Jodzahl der festen Fettsäuren nach Twitchell berechnet, waren also 40,8% Isoölsäure vorhanden.

Die bei der Twitchell-Trennung des flüssigen Anteiles b abgeschiedenen festen Fettsäuren c hatten die Jodzahl 77,4 und den Schmelzpunkt 34,5°. Die niedrige Jodzahl von 77,4 ließ auf eine Beimengung von gesättigten Fettsäuren schließen, da der Schmelzpunkt auch beim Umkristallisieren bei 4° aus 60%igem Alkohol unverändert 34,5° blieb. Es waren also bei dieser Abscheidung neben der noch in den flüssigen Fettsäuren b vorhandenen Isoölsäure auch noch 2,7% gesättigte Fettsäuren abgeschieden. Eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation verlief negativ.

Die Trennung der Gesamtfettsäuren des Ausgangsfettes nach Bertram ergab 21,3% gesättigte Fettsäuren.

Einwaage: 4,9342 g Fettsäuren, darin sind 1,0505 g gesättigte Fettsäuren enthalten = 21,3%.

Der Schmelzpunkt dieser gesättigten Fettsäuren war 52,5° und ihre Neutralisationszahl 209,7. Die Neutralisationszahl wurde in der gleichen Weise wie die Verseifungszahl nach Köttstorfer bestimmt.

Endlich wurden auch aus der Rhodanzahl des Fettes nach der Formel[1]) G = 100 — 1,158 Rhz. = 100 — 1,158 × 67,1 = 22,3% gesättigte Fettsäuren erhalten.

Im Mittel waren also 21,8% gesättigte Fettsäuren und 41,2% Isoösäure in den Gesamtfettsäuren des Anfangsfettes enthalten.

Der Linolsäuregehalt der Gesamtfettsäuren betrug nach der Formel[1]) L = 1,154 (JZ. — Rhz.) = 1,154 (71,8 — 67,1) = 5,4%.

Die Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren war also:

feste gesättigte Fettsäuren	21,8%
Isoölsäure	41,2 „
Linolsäure	5,4 „
Ölsäure (Differenz)	31,6 „
	100,0%.

1) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, 1932, S. 666.

Die Isoölsäure wurde zusammen mit den gesättigten Fettsäuren durch die Fällung als Bleisalz von den flüssigen Fettsäuren abgetrennt. Diese Trennung ist aber nicht quantitativ, weil geringe Anteile fester Fettsäuren dabei in den flüssigen Fettsäuren gelöst bleiben. Durch die Wiederholung der Fällung in dem Anteil b, durch welche die Anteile c und d erhalten wurden, konnte dieser Fehler zum größten Teil beseitigt werden. Es sind aber auch nach der zweiten Trennung noch Spuren fester Fettsäuren in dem flüssigen Anteile vorhanden. Durch die zweite Fällung der festen Fettsäuren als Bleisalze wurden neben 8,9% Isoölsäure 1,5% gesättigte Fettsäuren (berechnet aus der Jodzahl) abgeschieden, während 2,7% gesättigte Fettsäuren durch Trennung nach Bertram festgestellt wurden. Die letzten Teile der in dem flüssigen Anteil vorhandenen Isoölsäure ließen sich also auch nicht erfassen, da die flüssigen Fettsäuren selbst als Lösungsmittel dienen, und da auch bei der Jodzahlbestimmung und der Trennung nach Bertram die Isoölsäure nicht von der Ölsäure unterscheidbar ist. Es besteht daher die Möglichkeit, daß sich in der obigen Zusammenstellung der Prozentgehalt der Isoölsäure um einen geringen Anteil erhöht, während der Gehalt an Ölsäure sich in dem gleichen Maße erniedrigt.

Aus der Jodzahl der festen Fettsäuren a 54,7 und dem prozentualen Gehalt dieser festen Fettsäuren — festgestellt durch die Trennung nach Bertram — an gesättigten Fettsäuren und an Isoölsäure ließ sich nachweisen, ob die Isoölsäure oxydiert war. Die Bertram-Trennung darin ergab (s. S. 3) 36,2% gesättigte Fettsäuren und 63,8% Isoölsäure. Diese Mischung müßte eine Jodzahl von $90 \times 0{,}638 = 57{,}4$ aufweisen. Gefunden wurde aber nur eine Jodzahl 54,7. Eine Oxydation der Isoölsäure konnte also in sehr geringem Maße stattgefunden haben.

Der Gehalt des Gesamtfettes an Unverseifbarem betrug 0,51%.

Die Abscheidung des Phytosterins aus 50 g Fett geschah mit Digitonin nach der Vorschrift von Kühn, Bengen und Wewerinke[1]) in dem verseiften Fett. Das Digitoninsterid wurde mit Essigsäureanhydrid in das Phytosterinacetat übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol war der (korr.) Schmelzpunkt des Phytosterinacetates 130,1°. Er änderte sich bei weiterem Umkristallisieren nicht. Nach A. Bömer[2]) schwankt der Schmelzpunkt der Phytosterinace-

1) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. 1915, 29,321.
2) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. 1901, 4,1070.

tate zwischen 125,6° und 137,0°. Das Phytosterinacetat wurde darauf verseift. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigten die Kristalle die charakteristischen Kristallformen des Phytosterins. Das Phytosterin war durch den Hydrierungsprozeß also nicht zerstört.

Gegenüber einem nicht hydrierten Erdnußöle zeigte das untersuchte angehärtete Erdnußöl den Unterschied, daß bei ihm annähernd 41,2% der Gesamtfettsäuren aus Isoölsäure bestanden. Außer in dem Schmelzpunkt trat dadurch jedoch keine wesentliche Änderung der übrigen Kennzahlen ein, Verseifungszahl, Jodzahl, Rhodanzahl und Bertram-Zahl waren in beiden Fällen gleich oder ähnlich. Die Twitchell-Trennung wies naturgemäß große Unterschiede auf.

B. Darstellung der Glyceride durch fraktioniertes Lösen nach A. Bömer[1]).

1000 g hydriertes Erdnußöl wurden in 2000 ccm Äther bei Zimmertemperatur gelöst und unter öfterem Umrühren bei 0° der Kristallisation überlassen. Es schied sich ein Kristallbrei aus, von dem auf einer Witt'schen Filterplatte durch Aufdrükken eines Uhrglases ohne nachzuwaschen die Mutterlauge möglichst scharf abgesogen wurde — Kristallisation I.

Die Mutterlauge wurde von dem Äther befreit und der Rückstand, in 2000 ccm Aceton gelöst, gleichfalls bei 0° kristallisiert. Die Kristalle wurden in der gleichen Weise wie bei der ersten Kristallisation von der Mutterlauge getrennt — Kristallisation II.

Die Mutterlauge wurde darauf bei —10° erneut zur Kristallisation gebracht und die Kristalle wiederum von der Mutterlauge getrennt — Kristallisation III.

Aus der so erhaltenen Mutterlauge wurde das Aceton durch Destillation entfernt, da sich bei tieferer Temperatur keine Kristalle mehr abschieden — IV.

Die Ausbeuten und die Schmelzpunkte der drei Kristallisationen und der Mutterlauge IV waren folgende:

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1907, 14, 90; 1909, 17, 353.

Tabelle 1.

	Lösungsmittel	Kristallisations-temperatur	Schmelzpunkt	Ausbeute
I	2000 ccm Aether	0°	39,5°	310,0 g
II	2000 ccm Aceton	0°	26,2°	418,5 g
III		—10°	14,5°	159,0 g
IV		Rest	9,0°	102,5 g
				990,0 g

Die Kristallisationen I—III wurden durch fraktioniertes Kristallisieren bei fallender Temperatur in Unterfraktionen aufgeteilt.

Tabelle 2.
I. 310,0 g vom Schmelzpunkt 39,5 °.

	Lösungsmittel	Kristallisations-temperatur	Schmelzpunkt	Ausbeute
a.	1000 ccm Aether	+ 10°	45,5°	50,5 g
b.		+ 5°	40,0°	88,5 g
c.		0°	37,8°	28,0 g
d.		— 12°	35,0°	48,5 g
e.	—	Rest	19,0°	91,5 g
				307,0 g

Tabelle 3.
II. 418,5 g vom Schmelzpunkt 26,2 °.

	Lösungsmittel	Kristallisations-temperatur	Schmelzpunkt	Ausbeute
a.	1000 ccm Aceton	+ 9°	32,5°	44,0 g
b.		+ 3°	29,0°	243,0 g
c.		— 1,5°	20,5°	60,0 g
d.		— 8°	18,0°	33,0 g
e.	—	Rest	7,5°	34,5 g
				414,5 g

Tabelle 4.
III. 159,0 g vom Schmelzpunkt 14,5 °.

	Lösungsmittel	Kristallisations-temperatur	Schmelzpunkt	Ausbeute
a.	500 ccm Aceton	— 2°	20,0°	14,5 g
b.		— 10°	15,5°	113,0 g
c.	—	Rest	7,6°	28,5 g
				156,0 g

I. Erste fraktionierte Lösung.

Die so erhaltenen Fraktionen wurden nun einzeln fraktioniert gelöst. Dies geschah in der Weise, daß die Substanz in so viel Lösungsmittel in der Wärme gelöst wurde, daß beim Abkühlen der größte Teil wieder auskristallisierte. Als Lösungsmittel diente Aceton, wenn die Löslichkeit in Aceton zu gering wurde, Äther. Der Kristallbrei wurde von der Mutterlauge durch Absaugen auf einer Witt'schen Filterplatte möglichst scharf ohne Nachwaschen abgetrennt. Der abgeschiedene Kristallbrei wurde dann erneut gelöst und diese Aufteilung solange fortgesetzt, bis eine Abscheidung von Kristallen nicht mehr erfolgte.

Von jeder Mutterlauge wurden einige ccm auf einem Uhrglase verdunsten gelassen und von den erhaltenen Glyceriden der Schmelzpunkt bestimmt. Bei den Fraktionen mit höherem Schmelzpunkt als Zimmertemperatur war der Rückstand kristallin, bei den mit niederem jedoch flüssig. In diesem Falle wurde der Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Kristalle bestimmt, nachdem das gefüllte Schmelzröhrchen 24 Stunden lang zum Erstarren auf Eis gelegen hatte. Bei der ersten fraktionierten Lösung wurden teilweise auch beide Schmelzpunkte, des aus Lösung kristallisierten und des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides, bestimmt. Aus der Größe der Differenz zwischen diesen beiden Schmelzpunkten kann man die Reinheit des Glycerides in gewissem Grade beurteilen. Bei einem einheitlichen Glycerid ist die Differenz zwischen den beiden Schmelzpunkten nur sehr gering.

Das Ergebnis dieser ersten fraktionierten Lösung war folgendes:

Tabelle 5.

I. a. 50,5 g vom Schmelzpunkt 45,5°
Lösungsmittel bei 1—11 = 200 ccm Aceton, bei 12 u. 13 = 200 ccm Äther.
Kristallisiert 1½—3 Stdn. bei 0—23°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall. [1]	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte [1]	17,6	21,2	21,4	28,1	28,1	31,8	32,5°
Fraktion:		8	9	10	11	12	13	
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	37,0	40,3	42,6	51,0°	
	Erstarrte	32,8	35,2	36,8	39,6	42,0	50,0°	

1) Es bedeutet hier und in den folgenden Tabellen:
„Kristall." = aus Lösung kristallisierte Glyceride.
„Erstarrte" = aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride.

Tabelle 6.

I. b. 88,5 g vom Schmelzpunkt 40,0°

Lösungsmittel bei 1—5 = 350 ccm, bei 6—10 = 300 ccm, bei 11 = 250 ccm Aceton, bei 12 u. 13 = 150 ccm Äther. Kristallisiert $1^1/_2$—4 Stdn. bei 0—23°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	19,3	19,5	25,4	26,2	29,2	29,4	32,8°

Fraktion:		8	9	10	11	12	13
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	36,8	39,8	41,8	45,2°
	Erstarrte	33,1	33,5	36,4	39,2	41,0	44,7°

Tabelle 7.

I. c. 28,0 g vom Schmelzpunkt 37,8°

Lösungsmittel bei 1—12 = 100 ccm, bei 13 = 150 ccm Aceton, bei 14 = 80 ccm Äther. Kristallisiert $1^1/_2$—$4^3/_4$ Stdn. bei 0—24°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	18,0	19,2	24,5	26,6	26,8	28,5	30,6°

Fraktion:		8	9	10	11	12	13	14
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	33,5	35,9	38,8	40,2	41,2	42,5°
	Erstarrte	30,8	33,0	35,5	37,8	38,2	38,8	42,0°

Tabelle 8.

I. d. 48,5 g vom Schmelzpunkt 35,0°

Lösungsmittel bei 1—6, 12 u. 13 = 150 ccm, bei 7—11 = 125 ccm Aceton. Kristallisiert $1^1/_2$—$3^1/_2$ Stdn. bei 0—24°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	18,0	18,7	20,5	27,2	27,2	27,4	29,4°

Fraktion:		8	9	10	11	12	13
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	31,5	31,9	35,3	37,6	37,8°
	Erstarrte	29,6	31,0	31,5	34,7	36,5	37,5°

Tabelle 9.

I. e. 91,5 g vom Schmelzpunkt 19,0°

Lösungsmittel bei 1 = 250 ccm, bei 2—11 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert $1^3/_4$—4 Stdn. bei 0—10°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	14,2	13,2	15,7	17,6	27,0	27,2°

Fraktion:		7	8	9	10	11
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	27,5	31,4	33,2	34,0°
	Erstarrte	27,2	27,2	30,0	31,8	31,8°

Tabelle 10.

II. a. 44,0 g vom Schmelzpunkt 32,5°

Lösungsmittel bei 1—9 = 150 ccm, bei 10 u. 11 = 200 ccm, bei 12—14 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert $1^1/_2$—$4^3/_4$ Stdn. bei 0—16°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	17,0	14,7	18,5	21,0	26,4	26,5	26,6°

Fraktion:		8	9	10	11	12	13	14
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	31,3	32,9	35,0	37,0	39,9°
	Erstarrte	27,1	29,0	29,6	31,4	36,8	35,0	38,2°

Die Fraktion II b 243 g vom Schmelzpunkt 29° wurde in 2 Teilen II b 1 und II b 2 fraktioniert gelöst.

Tabelle 11.

II. b. 1. 121 g vom Schmelzpunkt 29,0°

Lösungsmittel bei 1—13 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert $1^1/_2$—$5^1/_4$ Stdn. bei 0—16°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	14,2	15,6	15,8	17,7	20,0	21,6	27,0°

Fraktion:		8	9	10	11	12	13
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	29,4	30,6	34,8	35,2	37,5°
	Erstarrte	27,5	29,2	29,4	32,8	33,5	34,6°

Tabelle 12.

II. b. 2. 122 g vom Schmelzpunkt 29,0°

Lösungsmittel bei 1—13 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert $1^1/_2$—$4^1/_4$ Stdn. bei 0—16°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	14,6	15,6	15,8	17,8	20,5	21,4	26,8°

Fraktion:		8	9	10	11	12	13
Schmelzpunkt:	Kristall.	27,8	29,8	30,8	35,3	35,8	37,8°
	Erstarrte	26,4	28,2	29,5	33,4	33,5	34,8°

Tabelle 13.

II. c. 60,0 g vom Schmelzpunkt 20,5°

Lösungsmittel bei 1—8 = 150 ccm Aceton. Kristallisiert $1^3/_4$—4 Stdn. bei 0—10°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—	28,7°
	Erstarrte	13,6	14,9	16,0	18,5	20,8	21,8	26,7	26,8°

Tabelle 14.

II. d. 33,0 g vom Schmelzpunkt 18,0°

Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 100 ccm, bei 3 = 120 ccm, bei 4—9 = 130 ccm Aceton. Kristallisiert 2—$4^3/_4$ Stdn. bei — 17 bis + 5°

Fraktion:		1 bis 4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	9,4	10,4	12,2	16,6	22,4°

Tabelle 15.

II. e. 34,5 g vom Schmelzpunkt 7,5°

Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 65 ccm, bei 3 u. 4 = 80 ccm Aceton. Kristallisiert 2—$4^3/_4$ Stdn. bei — 17° bis — 12°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig		8,2	13,6°

Tabelle 16.

III. a. 14,5 g vom Schmelzpunkt 20,0°
Lösungsmittel bei 1—3 = 140 ccm, bei 4—8 = 150 ccm Aceton. Kristallisiert 2—5 Stdn. bei — 17 bis 0°

Fraktion:		1 bis 3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	12,4	12,6	16,0	16,8	22,0°

Tabelle 17.

III. b. 113,0 g vom Schmelzpunkt 15,5°
Lösungsmittel je 300 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4½ Stdn. bei — 17 bis 0°

Fraktion:		1 bis 3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	10,6	10,8	11,3	13,8	18,2	18,6°

Tabelle 18.

III. c. 28,5 g vom Schmelzpunkt 7,6°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 40 ccm, bei 3 u. 4 = 50 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4½ Stdn. bei — 17 bis — 12°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig		8,0	14,8°

Tabelle 19.

IV. 102,5 g vom Schmelzpunkt 9,0°
Lösungsmittel bei 1—3 = 100 ccm, bei 4—6 = 130 ccm, bei 7—9 = 150 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4¾ Stdn. bei — 17 bis + 5°

Fraktion:		1 bis 4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	8,5	11,8	14,8	16,2	19,2°

Die einzelnen Mutterlaugen der ersten fraktionierten Lösung wurden nun in der Weise zu den neuen Fraktionen **1—21** vereinigt, daß diejenigen Einzelfraktionen zusammengegeben wurden, die innerhalb von 2° übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigten.

Tabelle 20.

Ergebnis der ersten fraktionierten Lösung.

1	flüssig unter 8°	161,3 g	**12**	28—29,9°	39,0 g
2	8— 9,9°	35,1 „	**13**	30—31,9°	24,5 „
3	10—11,9°	33,4 „	**14**	32—33,9°	13,7 „
4	12—13,9°	43,6 „	**15**	34—35,9°	48,0 „
5	14—15,9°	170,6 „	**16**	36—37,9°	60,1 „
6	16—17,9°	33,3 „	**17**	38—39,9°	18,0 „
7	18—19,9°	87,5 „	**18**	40—41,9°	19,6 „
8	20—21,9°	37,0 „	**19**	42—43,9°	9,2 „
9	22—23,9°	14,8 „	**20**	44—45,9°	23,2 „
10	24—25,9°	5,7 „	**21**	50—51,9°	18,6 „
11	26—27,9°	67,1 „			963,3 g

II. Zweite fraktionierte Lösung.

Die Fraktionen **1—21** wurden erneut in der gleichen Weise wie oben fraktioniert gelöst. Die Fraktion **1** — flüssig unter 8 ° — ergab keine faßbare Abscheidung.

Tabelle 21.

Fraktion **2** 35,1 g vom Schmelzpunkt 8,0—9,9 °
Lösungsmittel je 150 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—$3^3/_4$ Stdn. bei — 14 °

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	9,4	11,4 °

Tabelle 22.

Fraktion **3** 33,4 g vom Schmelzpunkt 10,0—11,9 °
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 160 ccm, bei 3 u. 4 = 150 ccm, bei 5 = 125 ccm Aceton.
Kristallisiert $2^1/_2$—4 Stdn. bei — 14 bis — 5 °

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig		10,8	10,8	11,8 °

Tabelle 23.

Fraktion **4** 43,6 g vom Schmelzpunkt 12,0—13,9 °
Lösungsmittel bei 1—3 = 100 ccm, bei 4 u. 5 = 150 ccm, bei 6 = 160 ccm Aceton.
Kristallisiert $2^1/_2$—$7^1/_4$ Stdn. bei — 14 bis 0 °

Fraktion:		1 bis 3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	10,8	10,8	13,2 °

Die Fraktion **5** 170,6 g vom Schmelzpunkt 14,0—15,9 ° wurde in 2 Teilen **5a** und **5b** fraktioniert gelöst.

Tabelle 24.

Fraktion **5a** 85,0 g vom Schmelzpunkt 14,0—15,9 °
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 280 ccm, bei 3—7 = 350 ccm, bei 8—10 = 300 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—$8^3/_4$ Stdn. bei — 14 bis 0 °

Fraktion:		1 u. 2	3	4	5	6	7	8	9	10
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	12,0	13,2	14,4	23,4	24,6	25,2	25,4	25,7 °

Tabelle 25.

Fraktion **5b** 85,6 g vom Schmelzpunkt 14,0—15,9 °
Lösungsmittel bei 1—3 = 220 ccm, bei 4—7 = 350 ccm, bei 8—11 300 ccm Aceton.
Kristallisiert $1^3/_4$—9 Stdn. bei — 14 bis 0 °

Fraktion:		1 u. 2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	11,3	12,3	14,6	16,8 °

Fraktion:		7	8	9	10	11
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	24,7	26,4 °
	Erstarrte	23,6	24,2	24,8 °	—	—

Tabelle 26.

Fraktion 6 33,3 g vom Schmelzpunkt 16,0—17,9°
Lösungsmittel je 125 ccm Aceton. Kristallisiert $2^3/_4$—6 Stdn. bei —14 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	9,7	12,6	12,8	14,5	17,3	18,9°

Tabelle 27.

Fraktion 7 87,5 g vom Schmelzpunkt 18,0—19,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 260 ccm, bei 3 = 360 ccm, bei 4 = 320 ccm, bei 5 = 475 ccm, bei 6 u. 7 = 390 ccm, bei 8—12 350 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—$10^1/_2$ Stdn. bei —14 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	11,4	13,8	13,9	16,4	23,4°
Fraktion:		7	8	9	10	11	12
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	24,7	26,5	27,4°
	Erstarrte	23,6	24,0	24,2°	—	—	—

Tabelle 28.

Fraktion 8 37,0 g vom Schmelzpunkt 20,0—21,9°
Lösungsmittel je 120 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—$7^1/_4$ Stdn. bei —14 bis 0°

Fraktion:		1 u. 2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	12,7	16,0	16,4	17,3	24,7	25,8°

Tabelle 29.

Fraktion 9 14,8 g vom Schmelzpunkt 22,0—23,9°
Lösungsmittel bei 1 = 70 ccm, bei 2 = 90 ccm, bei 3 u. 4 = 100 ccm Aceton. Kristallisiert 2—7 Stdn. bei —14 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	12,6	16,2	18,0	25,6°

Tabelle 30.

Fraktion 10 5,7 g vom Schmelzpunkt 24,0—25,9°
Lösungsmittel bei 1 = 25 ccm, bei 2 u. 3 = 30 ccm Aceton. Kristallisiert 3—$7^1/_2$ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	17,4	23,2°

Tabelle 31.

Fraktion 11 67,1 g vom Schmelzpunkt 26,0—27,9°
Lösungsmittel je 300 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—$9^1/_2$ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	24,8	24,9	26,7	26,9°
	Erstarrte	14,8	16,7	19,4	19,8	20,4	24,4	24,6	—	26,8°
Fraktion:		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Schmelzpunkt:	Kristall.	28,3	28,5	28,8	28,9	29,2	29,4	29,7	31,6	31,9°
	Erstarrte	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 32.

Fraktion 12 39,0 g vom Schmelzpunkt 28,0—29,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 200 ccm, bei 3—18 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert 2—9¼ Stdn. bei —7 bis +5°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	26,7	27,4	27,6	28,2°
	Erstarrte	18,2	18,4	21,0	24,9	25,5°	—	—	—	—

Fraktion:		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Schmelzpunkt:	Kristall.	28,3	28,7	29,3	30,5	31,2	31,2	31,2	32,0	33,1°
	Erstarrte	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 33.

Fraktion 13 24,5 g vom Schmelzpunkt 30,0—31,9°
Lösungsmittel bei 1 = 100 ccm, bei 2—4 = 150 ccm, bei 5—17 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2—9 Stdn. bei —7 bis +10,5°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	27,0	27,0	27,0	27,7	28,6°
	Erstarrte	15,7	17,2	26,4	26,6°	—	—	—	—	—

Fraktion:		10	11	12	13	14	15	16	17
Schmelzpunkt:	Kristall.	29,2	30,3	30,0	30,6	31,7	33,2	34,7	35,3°
	Erstarrte	—	30,0	—	30,0	31,4°	—	—	—

Tabelle 34.

Fraktion 14 13,7 g vom Schmelzpunkt 32,0—33,9°
Lösungsmittel bei 1 = 75 ccm, bei 2 u. 3 = 100 ccm, bei 4 bis 14 = 130 ccm Aceton. Kristallisiert 2—6½ Stdn. bei —7 bis +10,5°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	29,4	30,0	31,0	31,8°
	Erstarrte	17,7	19,2	28,3	29,1°	—	—	—

Fraktion:		8	9	10	11	12	13	14
Schmelzpunkt:	Kristall.	32,3	32,5	32,6	33,6	34,5	35,0	36,8°
	Erstarrte	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 35.

Fraktion 15 48,0 g vom Schmelzpunkt 34,0—35,9°
Lösungsmittel bei 1—5 = 200 ccm, bei 6 u. 7 = 250 ccm, bei 8 u. 9 = 300 ccm, bei 10—13 = 350 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4½ Stdn. bei 0—15,0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	29,0	29,8	30,0	30,0°
	Erstarrte	27,5	28,0	28,0	28,7	29,6°	—	—

Fraktion:		8	9	10	11	12	13
Schmelzpunkt:	Kristall.	32,5	33,9	34,8	35,3	37,3	38,1°
	Erstarrte	—	—	—	—	—	—

Tabelle 36.

Fraktion 16 60,1 g vom Schmelzpunkt 36,0—37,9°
Lösungsmittel bei 1—7 = 250 ccm, bei 8 = 350 ccm, bei 9 = 400 ccm, bei 10—17 = 500 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4¼ Stdn. bei 0—15°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	30,3	31,8	31,9	34,0	36,0°
	Erstarrte	28,8	29,5	30,0	30,0	—	—	31,6°	—	—

Fraktion:		10	11	12	13	14	15	16	17
Schmelzpunkt:	Kristall.	37,0	37,2	38,2	38,5	39,6	39,4	40,6	42.0°
	Erstarrte	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 37.

Fraktion **17** 18,0 g vom Schmelzpunkt 38,0—39,9°
Lösungsmittel bei 1 = 100 ccm, bei 2—5 = 120 ccm, bei 6 u. 7 = 150 ccm, bei 8 = 200 ccm, bei 9—14 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4¼ Stdn. bei 0—15°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	33,3°
	Erstarrte	26,8	27,4	29,0	30,2	31,4	32,7°	—

Fraktion:		8	9	10	11	12	13	14
Schmelzpunkt:	Kristall.	35,4	36,8	37,5	37,8	38,3	39,3	42,2°
	Erstarrte	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 38.

Fraktion **18** 19,6 g vom Schmelzpunkt 40,0—41,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 150 ccm, bei 3 = 200 ccm, bei 4—11 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert 2¼—5 Stdn. bei 5—17,5°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	36,2	37,2	39,3°
	Erstarrte	23,5	31,5	33,8°	—	—	—

Fraktion:		7	8	9	10	11
Schmelzpunkt:	Kristall.	40,0	40,5	42,3	42,8	44,4°
	Erstarrte	—	—	—	—	—

Tabelle 39.

Fraktion **19** 9,2 g vom Schmelzpunkt 42,0—43,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 90 ccm, bei 3—7 = 120 ccm, bei 8 = 150 ccm, bei 9 u. 10 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2¼—8¾ Stdn. bei 7—17,5°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	36,8	39,0	40,6	41,5	41,7	44,5	45,5°
	Erstarrte	27,7	30,6	35,0°	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 40.

Fraktion **20** 23,2 g vom Schmelzpunkt 44,0—45,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 175 ccm, bei 3 u. 4 = 250 ccm, bei 5—16 = 300 ccm Aceton; bei 17 = 100 ccm, bei 18 u. 19 = 120 ccm, bei 20 = 150 ccm Äther. Kristallisiert 2—6 Stdn. Fraktion 1—16 bei 5—21°, Fraktion 17—20 bei 0—8°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	37,0	39,0	40,4	42,0	42,5	42,6	43,5	44,0°
	Erstarrte	23,8	32,4	—	—	—	—	41,6°	—	—	—

Fraktion:		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Schmelzpunkt:	Kristall.	44,2	45,1	45,1	45,6	46,4	46,9	46,4	46,6	48,0	49,4°
	Erstarrte	—	—	—	44,7°	—	—	—	—	—	—

Tabelle 41.

Fraktion **21** 18,6 g vom Schmelzpunkt 50,0—51,9°
Lösungsmittel bei 1—3 = 200 ccm, bei 4—6 = 220 ccm, bei 7—12 = 250 ccm, bei 13 u. 14 = 300 ccm Aceton; bei 15 = 75 ccm, bei 16 u. 17 = 120 ccm,

bei 18 = 150 ccm, bei 19 = 160 ccm, bei 20 = 200 ccm, bei 21 u. 22 = 250 ccm Äther. Kristallisiert 2—14½ Stdn. Fraktion 1—14 bei 7—21°, Fraktion 15—22 bei 0—10°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	36,8	40,0	40,9	42,8	43,8	43,9°
	Erstarrte	32,0	32,5°	—	—	—	—	—	—
Fraktion:		9	10	11	12	13	14	15	
Schmelzpunkt:	Kristall.	45,3	45,6	47,2	47,3	47,5	47,8	47,4°	
	Erstarrte	–	—	—	—	—	46,8°	—	
Fraktion:		16	17	18	19	20	21	22	
Schmelzpunkt:	Kristall.	49,0	49,9	50,7	51,0	51,8	57,4	61,6°	
	Erstarrte	—	—	—	50,2°	—	—	—	

Von den einzelnen Mutterlaugen wurden in der gleichen Weise wie oben die Schmelzpunkte bestimmt und die Mutterlaugen dann in der Weise zu den neuen Fraktionen **22—66** vereinigt, daß alle Mutterlaugen zusammengegeben wurden, die einen innerhalb eines Grades übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigten.

Tabelle 42.

Ergebnis der 2. fraktionierten Lösung.

22	flüssig unter 9°	341,8 g	**45**	32—32,9	7,2 g
23	9— 9,9	9,2 „	**46**	33—33,9	14,6 „
24	10—10,9	11,4 „	**47**	34—34,9	10,4 „
25	11—11,9	22,2 „	**48**	35—35,9	6,8 „
26	12—12,9	22,3 „	**49**	36—36,9	10,2 „
27	13—13,9	17,7 „	**50**	37—37,9	22,8 „
28	14—14,9	25,4 „	**51**	38—38,9	12,9 „
29	15—15,9	1,3 „	**52**	39—39,9	14,9 „
30	16—16,9	26,0 „	**53**	40—40,9	15,7 „
31	17—17,9	40,8 „	**54**	41—41,9	0,9 „
32	18—18,9	8,8 „	**55**	42—42,9	10,4 „
33	19—19,9	9,0 „	**56**	43—43,9	1,5 „
34	20—20,9	4,1 „	**57**	44—44,9	9,4 „
35	21—21,9	1,7 „	**58**	45—45,9	5,5 „
36	23—23,9	2,1 „	**59**	46—46,9	2,3 „
37	24—24,9	52,9 „	**60**	47—47,9	5,2 „
38	25—25,9	26,0 „	**61**	48—48,9	2,0 „
39	26—26,9	33,3 „	**62**	49—49,9	3,3 „
40	27—27,9	31.2 „	**63**	50—50,9	0,9 „
41	28—28,9	26,6 „	**64**	51—51,9	1,7 „
42	29—29,9	18,9 „	**65**	57—57,9	1,1 „
43	30—30,9	14,5 „	**66**	61—61,9	1,2 „
44	31—31,9	13,3 „			921,4 g

III. Dritte fraktionierte Lösung

Die neuen Fraktionen **22—66** wurden in der gleichen Weise fraktioniert gelöst.

Fraktion **22** zeigte keine faßbare Abscheidung.

Tabelle 43.

Fraktion **23** 9,2 g vom Schmelzpunkt 9,0—9,9°
Lösungsmittel 60 ccm Aceton. Kristallisiert 2—2¼ Stdn. bei — 12°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—
	Erstarrte	flüssig	10,8°

Tabelle 44.

Fraktion **24** 11,4 g vom Schmelzpunkt 10,0 — 10,9°
Lösungsmittel 70 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4 Stdn. bei — 12°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	9,6	11,1	12,0°

Tabelle 45.

Fraktion **25** 22,2 g vom Schmelzpunkt 11,0 — 11,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 110 ccm, bei 3 = 120 ccm, bei 4 = 125 ccm, bei 5 = 150 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4 Stdn. bei — 12 bis — 8°

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	10,8	11,2	11,8	12,2	12,4°

Tabelle 46.

Fraktion **26** 22,3 g vom Schmelzpunkt 12,0 — 12,9°
Lösungsmittel 135 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—3¼ Stdn. bei — 12 bis — 8°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	10,8	11,2	11,9	14,0°

Tabelle 47.

Fraktion **27** 17,7 g vom Schmelzpunkt 13,0 — 13,9°
Lösungsmittel 110 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—3¼ Stdn. bei — 12 bis — 11°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	10,8	12,1	17,6°

Tabelle 48.

Fraktion **28** 25,4 g vom Schmelzpunkt 14,0 — 14,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 150 ccm, bei 3 u. 4 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2¼—4 Stdn. bei — 12 bis — 8°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	12,2	12,8	13,6	13,8°

Tabelle 49.

Fraktion **29** 1,3 g vom Schmelzpunkt 15,0 — 15,9°
Lösungsmittel 10 ccm Aceton. Kristallisiert 3½—4¾ Stdn. bei — 12 bis — 8°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—
	Erstarrte	16,4	18,3°

Tabelle 50.

Fraktion **30** 26,0 g vom Schmelzpunkt 16,0—16,9°
Lösungsmittel 150 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—$3^1/_2$ Stdn. bei —12 bis —8°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	12,0	13,0	15,2	16,2	17,5	18,2°

Tabelle 51.

Fraktion **31** 40,8 g vom Schmelzpunkt 17,0—17,9°
Lösungsmittel 200 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—4 Stdn. bei —12 bis —6°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	12,8	16,2	16,8	17,3	17,9	18,2	18,8°

Tabelle 52.

Fraktion **32** 8,8 g vom Schmelzpunkt 18,0—18,9°
Lösungsmittel 50 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—3 Stdn. bei —11°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	16,4	23,0°

Tabelle 53.

Fraktion **33** 9,0 g vom Schmelzpunkt 19,0—19,9°
Lösungsmittel 50 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_4$—$2^3/_4$ Stdn. bei —11°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	flüssig	15,8	25,8°

Tabelle 54.

Fraktion **34** 4,1 g vom Schmelzpunkt 20,0—20,9°
Lösungsmittel 25 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$ Stdn. bei —11°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—
	Erstarrte	15,0	23,6	24,5°

Tabelle 55.

Fraktion **35** 1,7 g vom Schmelzpunkt 21,0—21,9°
Lösungsmittel bei 1 = 10 ccm, bei 2 = 20 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—$2^3/_4$ Stdn. bei —11 bis —6°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—
	Erstarrte	16,4	23,2°

Tabelle 56.

Fraktion **36** 2,1 g vom Schmelzpunkt 23,0—23,9°
Lösungsmittel 15 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—3 Stdn. bei —11°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—
	Erstarrte	18,8	22,1°

Tabelle 57.

Fraktion **37** 52,9 g vom Schmelzpunkt 24,0—24,9°
Lösungsmittel 300 ccm Aceton. Kristallisiert 2—6½ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	16,2	18,0	21,5	22,4	25,8	26,2	26,8	27,4°

Tabelle 58.

Fraktion **38** 26,0 g vom Schmelzpunkt 25,0—25,9°
Lösungsmittel 150 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—5¼ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—
	Erstarrte	25,1	25,3	25,5	25,7°

Tabelle 59.

Fraktion **39** 33,3 g vom Schmelzpunkt 26,0—26,9°
Lösungsmittel 250 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—4¼ Stdn. bei —5 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	20,0	22,6	24,2	24,6	25,4°

Tabelle 60.

Fraktion **40** 31,2 g vom Schmelzpunkt 27,0—27,9°
Lösungsmittel 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—4½ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	16,4	17,8	21,7	26,3	26,6°

Tabelle 61.

Fraktion **41** 26,6 g vom Schmelzpunkt 28,0—28,9°
Lösungsmittel 180 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—4¾ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	18,2	19,1	24,2	26,2	26,6°

Tabelle 62.

Fraktion **42** 18,9 g vom Schmelzpunkt 29,0—29,9°
Lösungsmittel 150 ccm Aceton. Kristallisiert 2½—6½ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	17,8	26,0	25,2	27,5	27,6	28,5	32,6°

Tabelle 63.

Fraktion **43** 14,5 g vom Schmelzpunkt 30,0—30,9°
Lösungsmittel bei 1—3 = 100 ccm, bei 4—6 = 150 ccm, bei 7 = 175 ccm Aceton.
Kristallisiert 2¼—6¼ Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	19,3	24,8	25,2	29,5	31,2	31,4	32,0°

Tabelle 64.

Fraktion 44 13,3 g vom Schmelzpunkt 31,0—31,9°
Lösungsmittel bei 1—3 = 100 ccm, bei 4—6 = 150 ccm, bei 7 u. 8 = 180 ccm Aceton. Kristallisiert 2—5 Stdn. bei —7 bis 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	—	—	—
	Erstarrte	20,5	26,4	27,8	31,0	31,5	31,7	32,5	32,6°

Tabelle 65.

Fraktion 45 7,2 g vom Schmelzpunkt 32,0—32,9°
Lösungsmittel bei 1 = 75 ccm, bei 2—4 = 100 ccm, bei 5 = 150 ccm Aceton. Kristallisiert 2—4½ Stdn. bei 0°

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—
	Erstarrte	20,0	29,6	32,8	34,2	36,5°

Tabelle 66.

Fraktion 46 14,6 g vom Schmelzpunkt 33,0—33,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 125 ccm, bei 3—6 = 150 ccm, bei 7 u. 8 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2—7¼ Stdn. bei 0 bis 12°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	32,6	33,4	33,6	36,8°
	Erstarrte	26,2	27,6	32,1	32,4°	—	—	—	—

Tabelle 67.

Fraktion 47 10,4 g vom Schmelzpunkt 34,0—34,9°
Lösungsmittel bei 1 = 80 ccm, bei 2 = 100 ccm, bei 3—5 = 120 ccm, bei 6 = 150 ccm, bei 7 u. 8 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2—6½ Stdn. bei 0 bis 12°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	33,9	35,6	36,4°
	Erstarrte	23,7	26,2	32,2	32,7	33,7°	—	—	—

Tabelle 68.

Fraktion 48 6,8 g vom Schmelzpunkt 35,0—35,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 75 ccm, bei 3 = 100 ccm, bei 4—6 = 120 ccm Aceton. Kristallisiert 2¼—6¾ Stdn. bei 0—8,5°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	34,8	35,5	37,5°
	Erstarrte	23,8	32,5	33,2°	—	—	—

Tabelle 69.

Fraktion 49 10,2 g vom Schmelzpunkt 36,0—36,9°
Lösungsmittel bei 1 = 85 ccm, bei 2 = 100 ccm, bei 3—5 = 125 ccm, bei 6 = 150 ccm, bei 7 u. 8 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2¼—6¾ Stdn. bei 0—12°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	—	—	36,0	36,7	39,2°
	Erstarrte	26,2	27,5	34,2	34,4	34,6°	—	—	—

Tabelle 70.

Fraktion 50 22,8 g vom Schmelzpunkt 37,0—37,9°
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 180 ccm, bei 3—9 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert 2¼—7½ Stdn. bei 0—16°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	33,4	34,3	36,2	36,9	37,3	37,8	40,2 °
	Erstarrte	31,2	32,0 °	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 71.

Fraktion **51** 12,9 g vom Schmelzpunkt 38,0—38,9 °
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 150 ccm, bei 3—5 = 200 ccm, bei 6—9 = 250 ccm Aceton.
Kristallisiert $2^1/_2$—$6^3/_4$ Stdn. bei 0—14 °

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	35,1	36,2	37,3	38,4	38,7	40,8	41,2 °
	Erstarrte	31,8	34,6 °	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 72.

Fraktion **52** 14,9 g vom Schmelzpunkt 39,0—39,9 °
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 120 ccm, bei 3 = 150 ccm, bei 4 = 200 ccm, bei 5—9 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—7 Stdn. bei 0—16 °

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	—	35,2	37,4	37,7	39,1	40,6	41,6 °
	Erstarrte	30,2	32,7	34,5 °	—	—	—	—	—	—

Tabelle 73.

Fraktion **53** 15,7 g vom Schmelzpunkt 40,0—40,9 °
Lösungsmittel bei 1 u. 2 = 120 ccm, bei 3 u. 4 = 200 ccm, bei 5—11 = 250 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—$7^1/_2$ Stdn. bei 0—22 °

Fraktion:		1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	—	35,8	38,4	39,8	39,8 °
	Erstarrte	32,0	33,6 °	—	—	—	—

Fraktion:		7	8	9	10	11
Schmelzpunkt:	Kristall.	40,4	40,6	41,3	42,2	42,3 °
	Erstarrte	—	—	—	—	—

Tabelle 74.

Fraktion **54** 0,9 g vom Schmelzpunkt 41,0—41,9 °
Lösungsmittel 25 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—$6^1/_2$ Stdn. bei 7,5—12 °

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	33,1	38,0	41,7 °
	Erstarrte	—	—	—

Tabelle 75.

Fraktion **55** 10,4 g vom Schmelzpunkt 42,0—42,9 °
Lösungsmittel bei 1 = 150 ccm, bei 2 = 200 ccm, bei 3—7 = 250 ccm Aceton.
Kristallisiert $2^1/_2$—$6^3/_4$ Stdn. bei 7,5—18 °

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	36,5	38,3	40,0	40,8	41,8	43,8 °
	Erstarrte	30,5 °	—	—	—	—	—	—

Tabelle 76.

Fraktion **56** 1,5 g vom Schmelzpunkt 43,0—43,9 °
Lösungsmittel bei 1 = 20 ccm, bei 2 = 25 ccm, bei 3 = 30 ccm Aceton. Kristallisiert $2^3/_4$—$5^1/_2$ Stdn. bei 14—16 °

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	38,9	43,6 °
	Erstarrte	34,0 °	—	—

Tabelle 77.

Fraktion **57** 9,4 g vom Schmelzpunkt 44,0—44,9°
Lösungsmittel bei 1 = 150 ccm, bei 2—7 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2—7 Stdn. bei 14—23°

Fraktion:		1	2	3	4	5	6	7
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	41,2	43,5	43,5	43,5	43,5	45,8°
	Erstarrte	35,8°	—	—	—	—	—	—

Tabelle 78.

Fraktion **58** 5,5 g vom Schmelzpunkt 45,0—45,9°
Lösungsmittel bei 1 = 75 ccm, bei 2 u. 3 = 120 ccm, bei 4 u. 5 = 150 ccm Aceton. Kristallisiert $3^1/_4$—$7^1/_2$ Stdn. bei 14—18°

Fraktion:		1	2	3	4	5
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	42,6	43,6	45,0	46,0°
	Erstarrte	31,2°	—	—	—	—

Tabelle 79.

Fraktion **59** 2,3 g vom Schmelzpunkt 46,0—46,9°
Lösungsmittel bei 1 = 75 ccm, bei 2 u. 3 = 100 ccm Aceton. Kristallisiert $2^1/_2$—$7^1/_2$ Stdn. bei 18—22°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	44,1	46,0	47,7°
	Erstarrte	—	—	—

Tabelle 80.

Fraktion **60** 5,2 g vom Schmelzpunkt 47,0—47,9°
Lösungsmittel bei 1 = 100 ccm, bei 2 = 120 ccm, bei 3 u. 4 = 200 ccm Aceton. Kristallisiert 2—$6^3/_4$ Stdn. bei 14—22°

Fraktion:		1	2	3	4
Schmelzpunkt:	Kristall.	—	44,6	46,7	48,2°
	Erstarrte	32,4°	—	—	—

Tabelle 81.

Fraktion **61** 2,0 g vom Schmelzpunkt 48,0—48,9°
Lösungsmittel 50 ccm Äther. Kristallisiert $7^1/_2$ Stdn. bei 6°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	46,4	48,2°
	Erstarrte	—	—

Tabelle 82.

Fraktion **62** 3,3 g vom Schmelzpunkt 49,0—49,9°
Lösungsmittel 60 ccm Äther. Kristallisiert $2^1/_2$—$7^1/_4$ Stdn. bei 6—8°

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	47,4	50,2	50,8°
	Erstarrte	—	—	—

Tabelle 83.

Fraktion **63** 0,9 g vom Schmelzpunkt 50,0—50,9°
Lösungsmittel 40 ccm Äther. Kristallisiert $2^1/_2$—7 Stdn. bei 6°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	48,8	50,8°
	Erstarrte	—	—

Tabelle 84.

Fraktion **64** 1,7 g vom Schmelzpunkt 51,0—51,9°
Lösungsmittel 50 ccm Äther. Kristallisiert $2^1/_2$—$7^1/_4$ Stdn. bei 8°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	49,6	51,8°
	Erstarrte	—	—

Tabelle 85.

Fraktion **65** 1,1 g vom Schmelzpunkt 57,0—57,9°
Lösungsmittel 50 ccm Äther. Kristallisiert $2^1/_2$—$7^1/_4$ Stdn. bei 8°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	50,8	58,3°
	Erstarrte	—	—

Tabelle 86.

Fraktion **66** 1,2 g vom Schmelzpunkt 61,0—61,9°
Lösungsmittel 60 ccm Äther. Kristallisiert 3—$7^1/_2$ Stdn. bei 8°

Fraktion:		1	2
Schmelzpunkt:	Kristall.	59,6	62,4°
	Erstarrte	—	—

Die Einzelfraktionen der dritten fraktionierten Lösung wurden nach ihrem Schmelzpunkte innerhalb eines Grades zu den neuen Fraktionen **67—113** vereinigt.

Tabelle 87.

Ergebnis der 3. fraktionierten Lösung.

67	flüssig unter 9°	357,6 g	**91**	32,0—32,9	22,8 g
68	9,0—9,9	6,6 „	**92**	33,0—33,9	7,2 „
69	10,0—10,9	10,7 „	**93**	34,0—34,9	6,9 „
70	11,0—11,9	20,5 „	**94**	35,0—35,9	6,4 „
71	12,0—12,9	51,0 „	**95**	36,0—36,9	16,5 „
72	13,0—13,9	28,5 „	**96**	37,0—37,9	10,9 „
73	14,0—14,9	5,3 „	**97**	38,0—38,9	6,3 „
74	15,0—15,9	4,7 „	**98**	39,0—39,9	7,6 „
75	16,0—16,9	27,7 „	**99**	40,0—40,9	20,4 „
76	17,0—17,9	31,0 „	**100**	41,0—41,9	7,2 „
77	18,0—18,9	18,9 „	**101**	42,0—42,9	6,8 „
78	19,0—19,9	4,5 „	**102**	43,0—43,9	9,6 „
79	20,0—20,9	9,5 „	**103**	44,0—44,9	0,7 „
80	21,0—21,9	15,1 „	**104**	45,0—45,9	6,1 „
81	22,0—22,9	18,4 „	**105**	46,0—46,9	4,6 „
82	23,0—23,9	5,0 „	**106**	47,0—47,9	1,9 „
83	24,0—24,9	37,0 „	**107**	48,0—48,9	3,5 „
84	25,0—25,9	35,4 „	**108**	49,0—49,9	0,3 „
85	26,0—26,9	37,7 „	**109**	50,0—50,9	2,6 „
86	27,0—27,9	7,3 „	**110**	51,0—51,9	1,3 „
87	28,0—28,9	1,4 „	**111**	58,0—58,9	0,9 „
88	29,0—29,9	3,7 „	**112**	59,0—59,9	0,4 „
89	30,0—30,9	1,3 „	**113**	62,0—62,9	0,7 „
90	31,0—31,9	8,2 „			898,6 g

C. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Als Kennzeichen, ob in den einzelnen Fraktionen ein einheitliches Glycerid aus Stearinsäure, Ölsäure, Isoölsäure und Linolsäure vorlag, konnte nicht die Verseifungszahl dienen, da die Verseifungszahlen der verschiedenen Glyceride mit diesen Fettsäuren sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Die Jodzahlen der Ölsäure und Isoölsäure sind gleich, sie lassen also keine Schlußfolgerung zu, ob in einem Glycerid Ölsäure, Isoölsäure oder ein Gemisch von beiden Fettsäuren vorliegt. Die Trennung der Fettsäuren nach Bertram zeigt den Gehalt an gesättigten Fettsäuren. In den folgenden Untersuchungen wurde deshalb in der Weise verfahren, daß von den einzelnen Fraktionen — die Fraktionen, die bei Zimmertemperatur flüssig waren, wurden vorher neutralisiert, die Fraktionen mit höherem Schmelzpunkt umgefällt [1]) — der Gehalt an gesättigten Fettsäuren nach dem Verfahren von Bertram bestimmt wurde. War das Ergebnis derart, daß die Gesamtfettsäuren der Glyceride entweder überhaupt nicht oder etwa zu einem Drittel, zwei Dritteln oder ganz aus gesättigten Fettsäuren bestanden, so wurden diese Fraktionen so lange umkristallisiert oder aufgeteilt, bis der Schmelzpunkt des aus Lösung kristallisierten und des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides annähernd gleich war. Diese so vermutlich einheitlichen Glyceriden wurden dann eingehender untersucht.

Stellte sich bei der oxydativen Trennung nach Bertram jedoch heraus, daß ein einheitliches Glycerid nicht angenommen werden konnte, so wurde bei den größeren Fraktionen teilweise die Zusammensetzung der Fettsäuren festgestellt.

Die Fraktionen **73, 74, 78, 79, 82, 86—89, 92, 103** und **108** wurden wegen geringer Ausbeuten nicht untersucht.

---

1) Die Neutralisation geschah in der Weise, daß die Glyceride in Äther gelöst und nach Wasserzusatz mit wässriger 0,1 N-Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator neutralisiert wurden. Die Seifenlösung wurde nach dem Absetzen abgelassen und die ätherische Glyceridlösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das Umfällen der Fraktionen bestand darin, daß das Glycerid in Aceton gelöst und bei möglichst niedriger Temperatur möglichst vollständig als Kristallbrei abgeschieden wurde, von dem dann die Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurde. Die Verunreinigungen und die Rückstände der Acetondestillation blieben in Lösung und wurden so entfernt.

Untersuchung der Fraktion 67.

Ein Teil der Fraktion **67** wurde neutralisiert. Das neutrale Fett war zitronengelb. Die Trennung nach Bertram ergab 7,8% gesättigte Fettsäuren.

Einwaage: 9,7100 g Fettsäuren, darin 0,7585 g gesättigte Fettsäuren = 7,8 %.

Es konnte also kein einheitliches Glycerid vorliegen. Die Neutralisationszahl der nach Bertram erhaltenen gesättigten Fettsäuren war 202,1. Daraus berechnete sich als mittleres Molekulargewicht dieser gesättigten Fettsäuren 277,6.

Nach der Formel G = 100 — 1,158 RhZ. war in den flüssigen Fraktionen der Prozentgehalt an gesättigten Fettsäuren nicht zu bestimmen, da ein Teil der ungesättigten Fettsäuren oxydiert war, wodurch sich die Rhodanzahl erniedrigte.

Die übrigen Kennzahlen der Fraktion **67** waren:

Verseifungszahl	Jodzahl	Rhodanzahl
194,3	77,5	66,4

Die Trennung der Fettsäuren nach Twitchell ergab:

Feste	Fettsäuren	18,8%	mit der	Jodzahl	51,6
Flüssige	„	81,2%	„ „	„	81,2

Einwaage: 5,3800 g Gesamtfettsäuren.

feste Fettsäuren	0,9765 g	= 18,2 % — 18,8 %
flüssige „	4,2230 „	= 78,5 „ — 81,2 „
	5,1995 g	= 96,7 % — 100,0 %

Eine Bertram-Trennung der flüssigen Fettsäuren ergab darin noch 6,7% gesättigte Fettsäuren. Diese entsprachen 5,2% der Gesamtfettsäuren.

Einwaage: 5,1145 g flüssige Fettsäuren nach Twitchell, darin 0,3255 g = 6,4 % gesättigte Fettsäuren. 6,4 % × 0,812 = 5,2 %.

Es waren also an Fettsäuren vorhanden:

18,8% feste Fettsäuren nach Twitchell
\+ 5,2% gesättigte Fettsäuren in den flüssigen Fettsäuren nach Twitchell
= 24,0% feste Fettsäuren.

Nach der Bertram-Trennung der Gesamtfettsäuren waren in letzteren 7,8% gesättigte Fettsäuren. An Isoölsäure war also die Differenz 24,0%—7,8% = 16,2% nachweisbar. Auch hier war wahrscheinlich ein Anteil der Isoölsäure in den flüssigen Fettsäuren gelöst geblieben, der nicht erfaßt wurde.

Aus der Jodzahl der festen Fettsäuren nach Twitchell 51,6 ergab sich darin ein Gehalt an Isoölsäure vo 57,3% und,

auf den Anteil der festen Fettsäuren an den Gesamtfettsäuren bezogen, 57,3 × 0,188 = 10,8%, also ein geringerer Wert als nach der obigen Berechnung. Diese Differenz ließ erkennen, daß die in den festen Fettsäuren nach Twitchell abgeschiedene Isoölsäure z. T. oxydiert war.

Die Zusammensetzung der Fettsäuren der Fraktion **67** wurde mit folgender Angabe annähernd erreicht:

Gesättigte Fettsäuren	7,8%
Isoölsäure	16,2%
Flüssige Fettsäuren	76,0%.

Die Art der gesättigten und der flüssigen Fettsäuren wurde bestimmt.

0,6050 g gesättigte Fettsäuren, die durch die Trennung der Gesamtfettsäuren nach Bertram dargestellt waren, wurden nach Heintz[1]) durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung in zwei Fraktionen geteilt.

1. Frakt. 0,2315 g = 39,0% Schmelzp. 55,8° Neutralisationsz. 193,0
2. „ 0,3625 g = 61,0% „ 48,5° „ 206,5.

Die Schmelzpunkte ließen keine Schlußfolgerung zu, da Gemische verschiedener Fettsäuren vorlagen. Dagegen wiesen die Neutralisationszahlen darauf hin, daß in der ersten Fraktion, die die Fettsäuren mit höherem Molekulargewicht enthielt, höhere gesättigte Fettsäuren als Stearinsäure enthalten waren: Arachin-, Behen- oder Lignocerinsäure. In der zweiten Fraktion dagegen war neben Stearinsäure Palmitinsäure vorhanden.

In 0,2230 g der ersten Fraktion wurden nach Kreis und Roth[2]) diese höheren gesättigten Fettsäuren nachzuweisen versucht. Mit Bleiacetat wurde in alkoholischer Lösung ein Viertel der Fettsäuren als Bleisalz gefällt, die abfiltriert und zersetzt wurden. Die Fettsäuren zeigten nach dem dritten Umkristallisieren den Schmelzpunkt 73,8°. Dadurch war die Anwesenheit höherer gesättigter Fettsäuren als Stearinsäure nachgewiesen.

Die prozentuale Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren ergab sich aus den Neutralisationszahlen der Fraktionen der Trennung nach Heintz.

Aus der Neutralisationszahl der ersten Fraktion 193,0 berechnete sich darin ein Gehalt an Stearinsäure von 86,3% und an höheren gesättigten Fettsäuren von 13,7%, wenn man bei

---

1) Journ. f. prakt. Chem. **66** 1 (1855), zitiert nach Handb. d. biol. Arbeitsmethoden (Abderhalden), Abt. I, Teil 6, S. 431. Berlin-Wien 1925.

2) Zeitschr. f. Unters. der Nahrgs.- u. Genußm. 1913, **25**,31.

diesen als mittlere Neutralisationszahl die der Behensäure, 165,9, zu Grunde legte.

Die zweite Fraktion ergab in der gleichen Weise 57,4% Stearinsäure und 42,6% Palmitinsäure.

Der Anteil an den gesättigten Fettsäuren war für die erste Fraktion 39,0%, für die zweite 61,0%. Hierauf umgerechnet ergaben sich:

Höhere gesättigte Fettsäuren:	13,7 × 0,39 =	5,3%
Stearinsäure: erste Fraktion	86,3 × 0,39 = 33,6	= 68,6 „
Stearinsäure: zweite „	57,4 × 0,61 = 35,0	
Palmitinsäure	42,6 × 0,61 =	26,0 „

Auf den Anteil der festen gesättigten Säuren an den Gesamtfettsäuren dieser Fraktion — 7,8% — bezogen berechneten sich:

Gesättigte höhere Fettsäuren	5,3 × 0,078 = 0,4%
Stearinsäure	68,6 × 0,078 = 5,4 „
Palmitinsäure	26,0 × 0,078 = 2,0 „
	7,8%.

Die 76,0% flüssigen Fettsäuren der Fraktion **67** bestanden aus Ölsäure und Linolsäure. Die Rhodanzahl dieser Fraktion war 66,4, die Jodzahl 77,5. Daraus folgte L, der Gehalt an Linolsäure: L = 1,154 (JZ. — RhZ.) = 1,154 (77,5—66,4) = 12,8%. Die flüssigen Fettsäuren bestanden also etwa zu 12,8% aus Linolsäure und zu 63,2% aus Ölsäure. Der größte Teil der Linolsäure war in dieser niedrigsten Fraktion enthalten, deren Menge 357,6 g betrug. Es waren darin 12,8 × 3,576 = 45.8 g Linolsäure, als Glycerid berechnet, vorhanden. Das Ausgangsfett enthielt 5,4% Linolsäure, ebenfalls als Glycerid berechnet; es waren in 1000 g also 54,2 g.

Die Ölsäure und Linolsäure in dieser Fraktion waren zum Teil oxydiert.

Die Zusammensetzung der Fettsäuren der Fraktion **67** war also folgende:

Höhere gesättigte Fettsäuren	0,4%
Stearinsäure	5,4 „
Palmitinsäure	2,0 „
Isoölsäure	16,2 „
Ölsäure	63,2 „
Linolsäure	12,8 „

Von den Fraktionen **68** und **69** wurden nur die Jodzahlen bestimmt, welche 67,2 und 67,8 waren.

Untersuchung der Fraktionen **70, 71** und **72.**

Diese Fraktionen schienen ähnlich zusammengesetzt zu sein; ihre Kennzahlen waren:

	70	**71**	**72**
Menge nach der Neutralisation	20,0 g	48,0 g	27,8 g
Verseifungszahl	201,8	201,0	201,9
Jodzahl	67,6	64,3	63,6
Rhodanzahl	62,6	61,1	61,5

Die Verseifungszahlen wiesen nicht auf ein einheitliches Glycerid hin. Nach der Jodzahl und der Verseifungszahl konnte darin zum Teil Palmito-diolein vorhanden sein, dessen Verseifungszahl 196,5, Jodzahl 59,1 und Schmelzpunkt 10—12° beträgt. Die Trennung nach Bertram zeigte, daß kein einheitliches Glycerid, sondern ein Gemisch vorlag, denn es waren in den Fraktionen 16,1% gesättigte Fettsäuren vorhanden, deren Neutralisationszahl 203,1 betrug.

Einwaage: 4,4714 g Fettsäuren (Mischung aus den Fraktionen **70, 71** und **72** als Rückstände der Verseifungszahlbestimmungen), darin 0,7195 g = 16,1 % gesättigte Fettsäuren.

Die Trennung nach Twitchell von **70, 71** und **72** ergab feste Fettsäuren 35,1%, mit der Jodzahl 58,6

flüssige „ 64,9%.

Einwaage: 5,4965 g Fettsäuren

feste Fettsäuren	1,7720 g	= 32,2 %	— 35,1 %
flüssige „	3,2790 „	= 59,7 %	— 64,9 %
	5,0510 g	91,9 %	100,0 %

Die drei Fraktionen **70, 71** und **72** wurden deshalb zur Reinigung nochmals in Petroläther gelöst und neutralisiert. Die Verseifungszahlen änderten sich jedoch nicht wesentlich. Sie näherten sich nicht derjenigen eines Palmito-diolein.

	70	**71**	**72**
Die Verseifungszahlen nach der wiederholten Neutralisation waren	200,9	199,4	202,3

Die Bertram-Trennung ergab jetzt nach dem wiederholten Neutralisieren 13,8% gesättigte Fettsäuren.

Einwaage: Fraktion **71** 4,8559 g Fettsäuren, darin 0,6678 g gesättigte Fettsäuren = 13,8 %.

Durch das wiederholte Neutralisieren war also eine wesentliche Reinigung nicht erzielt worden. Die Fraktionen **70—72** enthielten 13,8—16,0% gesättigte Fettsäuren nach Bertram. Sie stellten also kein einheitliches Glycerid dar.

Untersuchung der Fraktionen **75, 76** und **77.**

Diese Fraktionen wurden zur Reinigung umgefällt.

Fraktion **75:** 24,6 g Glycerid wurden in 75 ccm Aceton gelöst; bei — 10° schieden sich keine Kristalle ab. Deshalb wurde die Acetonlösung mit Wasser verdünnt, neutralisiert und dann mehrmals mit Petroläther ausgezogen. Die Verunreinigungen blieben in dem wässerigen Teile. Die Petrolätherlösung ergab 22,8 g Glyceride.

Bei Fraktion **76** gelang durch die Kristallisation eine Trennung. 29,1 g wurden in 90 ccm Aceton gelöst und bei — 10° kristallisiert. 17,8 g schieden sich kristallin ab; aus der Mutterlauge wurden nach Wasserzusatz und Neutralisation durch Ausschütteln mit Petroläther 6,2 g gewonnen.

Die Fraktion **77** — 16,8 g — wurde in 50 ccm Aceton gelöst. Es schied sich bei — 10° nur eine geringe Menge von Kristallen ab, die abgetrennt wurde. Zur weiteren Untersuchung war sie aber zu klein. Die Ausbeute durch Petrolätherxtraktion aus der Mutterlauge nach Wasserzusatz und Neutralisation war 8,5 g.

Die Kennzahlen der einzelnen Anteile waren folgende:

		Schmelzpunkt aus Schmelzfluß	Menge	Verseifungszahl	Jodzahl	Gesättigte Fettsäuren n. Bertram
75		17,6°	22,8 g	198,3	60,6	23,9%
76	Kristalle	20,0°	17,8 „	195,3	61,0	24,6%
	Mutterlauge	flüssig	6,2 „	197,1	60,5	nicht
77		16,8°	8,5 „	199,1	52,4	bestimmt

Zu **75:** Einwaage: 2,9281 g Fettsäuren, darin 0,7010 g gesättigte Fettsäuren = 23,9 %.
Zu **76:** (Kristalle): Einwaage 2,9369 g Fettsäuren, darin 0,7230 g gesättigte Fettsäuren = 24,6 %.

Die Gesamtfettsäuren enthielten weniger als ein Drittel gesättigte Fettsäuren. Ein reines Glycerid konnte deshalb nicht vorliegen.

Untersuchung der Fraktionen **80** und **81.**

Diese Fraktionen wurden neutralisiert. Ihre Kennzahlen waren:

	Menge nach dem Neutralisieren	Schmelzpunkt aus Schmelzfluß	Verseifungszahl	Jodzahl	Gesättigte Fettsäuren n. Bertram
80	14,9 g	21,2°	198,5	65,2	21,6%
81	17,9 g	22,0°	197,4	63,5	24,4%

Zu **80**: Einwaage: 2,9337 g Fettsäuren, darin 0,6335 g gesättigte Fettsäuren = 21,6 %.
Zu **81**: Einwaage: 2,9322 g Fettsäuren, darin 0,7143 g gesättigte Fettsäuren = 24,4 %.

Es lagen also auch in den Fraktionen **80** und **81** keine reinen Glyceride vor.

Untersuchung der Fraktionen **83, 84** und **85.**

Diese Fraktionen ergaben folgendes Bild:

	Menge nach dem Neutralisieren	Schmelzpunkt aus Schmelzfluß	Verseifungszahl	Gesättigte Fettsäuren n. Bertram	deren Neutralisationszahl
83	35,8 g	23,2 °	197,9	25,9%	195,7
84	34,3 g	23,2 °			
85	36,8 g	25,2 °	195,0	28,3%	197,0

Zu **83/84**: Einwaage: 2,9227 g Fettsäuren, darin 0,7560 g gesättigte Fettsäuren = 25,9 %.
Zu **85**: Einwaage: 2,9251 g Fettsäuren, darin 0,8272 g gesättigte Fettsäuren = 28,3 %.

Da die Schmelzpunkte von **83** und **84** nach dem Neutralisieren — allerdings aus Schmelzfluß — gleich waren, so wurden diese beiden Fraktionen zusammengegeben. Die Bertram-Trennungen ergaben 25,9 bezw. 28,3% gesättigte Fettsäuren. Dies waren bisher die höchsten Werte. Die Neutralisationszahlen der gesättigten Fettsäuren kamen derjenigen der Stearinsäure nahe. Es wurde deshalb in den Fraktionen **83/84** und **85** ein reines Glycerid vermutet, das eine gesättigte Fettsäure, wahrscheinlich Stearinsäure enthielt.

Beide Fraktionen wurden jetzt einzeln fraktioniert kristallisiert, um so die schwerlöslichen Anteile zu isolieren, da in diesen am ersten ein Glycerid vorhanden sein konnte, dessen Fettsäuren zu einem Drittel aus gesättigten Fettsäuren bestanden.

Tabelle 88.

Fraktionierte Kristallisation der Fraktion **83/84**

57,0 g wurden in 130 ccm Aceton gelöst.
Kristallisiert je 2 Stdn. bei + 2,5 bis — 10 °

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	27,2	24,8	23,8 °
	Erstarrte	26,0	24,6	23,3 °

Die Mutterlauge der dritten Kristallisation enthielt nur eine geringe Menge öliger Bestandteile. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Tabelle 89.

Fraktionierte Kristallisation von Fraktion **85.** 27,1 g wurden in 75 ccm Aceton gelöst. Kristallisiert 1½—2 Stdn. bei + 5 bis — 10 °

Fraktion:		1	2	3
Schmelzpunkt:	Kristall.	28,2	25,6	25,0 °
	Erstarrte	27,3	24,2	24,0 °

Die Mutterlauge der dritten Kristallisation enthielt auch hier nur ölige Bestandteile, die nicht weiter untersucht wurden.

Die Ausbeute war bei der ersten Kristallisation in beiden Fällen groß, bei der zweiten und dritten geringer. Es kamen also vor allem die ersten Fraktionen beider Kristallisationen mit den Schmelzpunkten 27,2 ° und 28,2 ° in Frage. Diese wurden darauf einzeln dreimal aus je 75 ccm Aceton bei 0 ° umgefällt. Bei **83/84$_1$** zeigten die Kristalle nach dem dritten Umfällen den Schmelzpunkt 28,2 °, die aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride 27,8 °. Ihre Menge betrug 14,5 g. Bei **85$_1$** war der Schmelzpunkt der Kristalle nach dem dritten Umfällen aus je 50 ccm Aceton bei 0 ° 28,8 °, des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 28,6 °. Die Ausbeute war 10,0 g.

Die Differenz der Schmelzpunkte der Kristalle und der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride war 0,4 ° und 0,2 °. Danach waren die Kristallisationen **83/84$_1$** und **85$_1$** als einheitliche Glyceride anzusehen. Da diese einen nur um 0,6 ° von einander abweichenden Schmelzpunkt aufwiesen, wurden sie zu der neuen Fraktion **114** — 24,5 g — vereinigt.

Glycerid I.

Die Kennzahlen der Fraktion **114** waren folgende:

Schmelzpunkt (im Mittel) der Kristalle 28,5 °, des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 28,2 °.

Verseifungszahl: 191,8

1,7699 g Glycerid verbrauchten 0,3388 g KOH. = V.-Z. 191,4
1,4198 „ Fettsäuren „ 0,2846 „ „ = N.-Z. 200,9 = V.-Z. 192,2
im Mittel 191,8

Jodzahl: 57,2

0,4237 g Glycerid verbrauchten 0,2418 g Jod = Jodzahl 57,1
0,3680 „ „ „ 0,2110 „ „ = „ 57,3
im Mittel 57,2

Die Bertram-Trennung ergab 31,9% gesättigte Fettsäuren.

Einwaage: 4,9190 g Fettsäuren, darin 1,5667 g gesättigte Fettsäuren = 31,9 %.

Die Neutralisationszahl dieser gesättigten Fettsäuren war 195,3.

0,2727 g Fettsäuren verbrauchten 0,0533 g KOH. = N.-Z. 195,5
0,2901 „ „ „ 0,0566 „ „ = N.-Z. 195,0
im Mittel 195,3.

Der Schmelzpunkt dieser gesättigten Fettsäuren nach dem Umkristallisieren aus 96 vol.-%igem Alkohol war 70,4 °.

Die Trennung der Gesamtfettsäuren nach Twitchell ergab:

Feste Fettsäuren 59,1% m. d. Jodzahl 47,1
(Flüssige) „ „ 40,9% „ „ „ 73,0

Einwaage: 3,7970 g Fettsäuren
feste Fettsäuren 2,1905 g = 57,7 % — 59,1 %
(flüssige) „ „ 1,5185 „ = 40,0 „ — 40,9 „
3,7090 g 97,7 % 100,0 %

Der als flüssig abgeschiedene Anteil der Fettsäuren erstarrte bei Zimmertemperatur kristallin. Dadurch ist eine feste isomere Form der Ölsäure nachgewiesen. Dieser Anteil, der in der Kälte erstarrte, hatte die Jodzahl 73,0. Es war also bei der Trennung nach Twitchell als fest der größte Teil der gesättigten Fettsäuren und ein Teil der Isoölsäure abgeschieden, während der Rest der Isoölsäure mit einem geringen Anteil der gesättigten Fettsäuren in dem (flüssigen) festen Anteil sich befand. Der Gehalt an Isoölsäure in beiden Anteilen war folgender:

$$\text{fest } \frac{47{,}1 \times 59{,}1}{90} = 30{,}2\,\%$$

$$\text{(flüssig) fest } \frac{73{,}0 \times 40{,}9}{90} = \underline{33{,}2\,\%}$$

$$63{,}4\,\%$$

Diese Werte der Fraktion **114** sprachen für Stearodiisoolein.

		berechnet	gefunden
Glycerid	Verseifungszahl	190,0	191,8
	Jodzahl	57,2	57,2
	Schmelzpunkt		28,5 °
Fettsäuren	gesättigte Fettsäuren nach Bertram	33,5%	31,9%
	deren Neutralisationszahl	197,3	195,3
	deren Schmelzpunkt	69,3—70,0 °	70,4 °
	Isoölsäure	66,5%	63,4%

Untersuchung der Fraktion **90** und **91.**

Die Fraktion **90** — 8,2 g — wurde aus 60 ccm Aceton umgefällt. Die Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 32,5 °. Der Schmelzpunkt des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides war 32,2 °, während die Mutterlauge den Schmelzpunkt (aus Schmelzfluß erstarrt) 21,3 ° zeigte. Nach viermaligem Umfällen war der Schmelzpunkt der Kristalle 32,8 °, der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride 32,5 °. Er war also nicht wesentlich erhöht, während derjenige der Mutterlauge bis auf 30,2 ° anstieg.

Das Glycerid hatte die Verseifungszahl 191,1. Das Umkristallisieren der Fraktion **90** wurde vorgenommen, um daraus Teile abzuscheiden, die sich mit der Fraktion **91** vereinigen ließen.

Die Fraktion **91** ergab nach dem ersten Umfällen den Schmelzpunkt der Kristalle 32,8 °, den Schmelzpunkt des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 32,2 °. Der Schmelzpunkt des aus der Mutterlauge abgeschiedenen Glycerides (aus Schmelzfluß erstarrt) war 23,1 °. Die Kristalle wurden noch fünfmal bei 0 ° umkristallisiert, bei der zweiten bis vierten Kristallisation aus je 100 ccm, bei der fünften und sechsten aus je 60 ccm Aceton. Der Schmelzpunkt der Kristalle der sechsten Kristallisation war 33,1 °, des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 32,6 °. Der Schmelzpunkt der aus den Mutterlaugen erhaltenen Glyceride stieg gleichmäßig an. Bei der sechsten Mutterlauge war der Schmelzpunkt der Kristalle 30,2 °, des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 29,0 °, die Differenz betrug also 1,2 °. Die aus der Mutterlauge erhaltenen Anteile wurden wegen der geringen Mengen nicht weiter untersucht.

Die Ausbeute der sechsten Kristallisation an Kristallen war 12,4 g. Die Bertram-Trennung ergab darin 38,1% gesättigte Fettsäuren mit der Neutralisationszahl 198,0.

Einwaage: 4,0018 g Fettsäuren, darin 1,5250 g gesättigte Fettsäuen = 38,1 %.

Danach lag kein einheitliches Glycerid vor, die gesättigte Säure ist zum großen Teile Stearinsäure.

Die übrigen Kennzahlen der Glyceride der Fraktion **91** waren:

Verseifungszahl 190,2; Jodzahl 50,0.

Die Twitchell-Trennung ergab feste Anteile 54,3% mit der Jodzahl 34,3, flüssige Anteile 45,7%.

Einwaage:	3,6533 g Fettsäuren		
feste Fettsäuren	1,8175 g	= 49,8 %	— 54,3 %
(flüssige) „ „	1,5270 g	= 41,8 %	— 45,7 %
	3,3445 g	91,6 %	100,0 %

Der als flüssig abgeschiedene Anteil war bei Zimmertemperatur fest. Auch eine neue Trennung nach Twitchell des (flüssig)-festen Anteils ergab zwei Teile, die aber ebenfalls beide fest waren. Danach bestanden die Fettsäuren zum wesentlichen Teile aus Stearinsäure als gesättigter Fettsäure und Isoölsäure als ungesättigter Fettsäure. Das Glycerid war wahrscheinlich ein Gemisch des Stearo-diisoolein und des weiter unten beschriebenen bei 44,3° schmelzenden Isooleo-distearin.

Die Fraktionen **93—110** wurden nach folgenden Gesichtspunkten einheitlich behandelt. Die Fraktionen **111—113** wurden als höchstschmelzende Anteile gesondert bestimmt. **103** und **108** wurden nicht untersucht, da ihre Mengen zu gering waren.

Untersuchung der Fraktionen **93—110:**

Bei den Fraktionen, deren Menge über 10 g betrug, wurde von der nicht neutralisierten und nicht umgefällten Fraktion nach Feststellung der Verseifungszahl die Trennung der gesättigten Fettsäuren nach Bertram durchgeführt.

Fraktion **95:** Verseifungszahl 192,4, gesättigte Fettsäuren 41,4%.

Einwaage: 2,9356 g Fettsäuren, darin 1,2155 g gesättigte Fettsäuren = 41,4 %.

Fraktion **96:** Verseifungszahl 193,9, gesättigte Fettsäuren 41,4%.

Einwaage: 2,9164 g Fettsäuren, darin 1,2080 g gesättigte Fettsäuren = 41,4 %.

Fraktion **99:** Verseifungszahl 191,6, gesättigte Fettsäuren 46,5%.

Einwaage: 2,9771 g Fettsäuren, darin 1,3845 g gesättigte Fettsäuren = 46,5 %.

Der Gehalt an gesättigten Fettsäuren ließ nicht auf ein einheitliches Glycerid in diesen drei Fraktionen schließen. Es wurden deshalb die Fraktionen **93—110** aus Aceton bei 0° umgefällt und so kristallin erhalten. Die Schmelzpunkte der Kristalle und der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride wurden in jeder Fraktion bestimmt. Sie zeigten untereinander Abweichungen von 0,3°—1,4°.

Tabelle 90.

Fraktion	Schmelzpunkt	Menge	Darin gesätt. Fettsäuren n. Bertram %	Schmelzpunkte der umgefällten Fraktionen	
				Kristall	Erstarrte
93	34,0—34,9°	6,9 g		34,6°	34,0°
94	35,0—35,9°	6,4 „		36,2	35,4
95	36,0—36,9	16,5 „	41,4	36,6	35,6
96	37,0—37,9	10,9 „	41,4	37,0	36,0
97	38,0—38,9	6,3 „		38,6	37,2
98	39,0—39,9	7,6 „		38,8	37,4
99	40,0—40,9	20,4 „	46,5	40,2	39,0
100	41,0—41,9	7,2 „		40,9	39,6
101	42,0—42,9	6,8 „		40,6	39,2
102	43,0—43,9	9,6 „		44,1	43,3
103	44,0—44,9	0,7 „			
104	45,0—45,9	6,1 „		44,6	44,0
105	46,0—46,9	4,6 „		45,6	45,0
106	47,0—47,9	1,9 „		46,4	46,0
107	48,0—48,9	3,5 „		47,2	46,6
108	49,0—49,9	0,3 „			
109	50,0—50,9	2,6 „		50,5	49,5
110	51,0—51,9	1,3 „		51,6	50,8
111	58,0—58,9	0,9 „			
112	59,0—59,9	0,4 „		58,4	58,1
113	62,0—62,9	0,7 „		62,0	61,2

Es wurden sodann die Fraktionen, die innerhalb eines Grades übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigten, zu den neuen Fraktionen **115** bis **118** vereinigt.

Tabelle 91.

	Schmelzpunkte d. Kristalle	Menge	Jodzahl
94 + 95 = 115	36,2—36,9°	15,5 g	50,0
97 + 98 = 116	38,6—38,8°	12,9 „	46,3
99 + 100 + 101 = 117	40,2—40,9°	26,8 „	43,8
102 + 104 = 118	44,1—44,6°	14,5 „	31,8

Von den Fraktionen **115** bis **118** ergab die Jodzahlbestimmung obige Werte, die auch mit den zum Teil ausgeführten Bertram-Trennungen übereinstimmten. Fraktion **95** war z. B. in Fraktion **115** enthalten. Letztere hatte die Jodzahl 50,0. Es bestanden also von den Fettsäuren des Glycerides dieser Fraktion 58,1% aus ungesättigten Fettsäuren. Nach der Bertram-Trennung waren in Fraktion **95** 41,4% gesättigter Fettsäuren enthalten. Es sind also 99,5% der Fettsäuren nachgewiesen.

Glycerid II.

Nach der Tabelle 91 konnte nur in der Fraktion **118** mit der Jodzahl 31,8 ein einheitliches Glycerid vorhanden sein, und zwar ein Glycerid mit zwei gesättigten und einer ungesättigten Fettsäure.

Die Kennzahlen der Fraktion **118** waren:

Schmelzpunkt der Kristalle (im Mittel) 44,3°, des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 43,7°.

Verseifungszahl: 189,6.

1,7690 g Glycerid verbrauchten 0,3345 g KOH. = V.-Z. 189,1
1,5750 g Fettsäuren „ 0,3159 g „ = N.-Z. 198,7 = V.-Z. 190,2
im Mittel 189,6

Jodzahl: 31,8.

0,3565 g Glycerid verbrauchten 0,1123 g Jod; Jodzahl = 31,5
0,3328 g „ „ 0,1068 g „ „ = 32,1
im Mittel 31,8

Die Bertram-Trennung ergab 61,8% gesättigte Fettsäuren.

Einwaage: 2,9459 g Fettsäuren, darin 1,8209 g gesättigte Fettsäuren = 61,8 %.

Die Neutralisationszahl dieser gesättigten Fettsäuren war 195,2.

1,7818 g Fettsäuren verbrauchten 0,3485 g KOH. = N.-Z. 195,6
1,6050 g „ „ 0,3125 g KOH. = N.-Z. 194,7
im Mittel 195,2

Der Schmelzpunkt der gesättigten Fettsäuren nach dem Umkristallisieren aus 96 vol.-%igem Alkohol war 69,5°. Die gesättigten Fettsäuren waren also Stearinsäure.

Die Trennung der Gesamtfettsäuren nach Twitchell ergab feste Fettsäuren 73,0% mit der Jodzahl 14,9 und (flüssig)-feste Fettsäuren 27,0% mit der Jodzahl 75,0.

Einwaage: 4,1840 g Fettsäuren

feste Fettsäuren	2,9930 g	= 71,5 %	— 73,0 %
(flüssig) „ „	1,1080 „	= 26,5 „	— 27,0 „
	4,1010 g	98,0 %	100,0 %

Der als flüssig abgeschiedene Anteil der Trennung nach Twitchell erstarrte bei Zimmertemperatur kristallin, Ölsäure war daher in diesem Anteil nicht nachweisbar, sondern die ungesättigte Säure war Isoölsäure.

Der Isoölsäuregehalt in beiden Anteilen betrug:

$$\text{fester Anteil } \frac{14{,}9 \times 73{,}0}{90} = 12{,}1\%$$

$$\text{(flüssig)- „ „ } \frac{75{,}0 \times 27{,}0}{90} = \underline{22{,}5\%}$$

$$34{,}6\%.$$

Es ist also ein Glycerid nachgewiesen, dessen Fettsäuren zu ungefähr zwei Dritteln aus Stearinsäure und einem Drittel aus Isoölsäure bestehen: Isooleo-distearin.

		berechnet	gefunden
Glycerid	Verseifungszahl	189,5	189,6
	Jodzahl	28,6	31,8
	Schmelzpunkt	—	44,3 °
Fettsäuren	gesättigte Fettsäuren nach Bertram	66,8%	61,8%
	deren Neutralisationszahl	197,3	195,2
	deren Schmelzpunkt	69,3—70,0 °	69,5 °
	Isoölsäure	33,2%	34,6%

Nach dem höheren Wert der Jodzahl war das Glycerid noch nicht vollständig gereinigt.

Die Fraktionen **111** und **112** wurden zusammengegeben. Nach dem Umfällen war der Schmelzpunkt der Kristalle 58,4 °, der Schmelzpunkt des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 58,1 °. Die Verseifungszahl war 189,4.

1,1283 g Glycerid verbrauchten 0,2142 g KOH. = V.-Z. 189,9
1,0420 g Fettsäuren „ 0,2055 g „ = N.-Z. 197,2 = V.-Z. 188,8

im Mittel 189,4.

Die Trennung nach Twitchell ergab 79,5% feste Fettsäuren mit der Jodzahl 1,5 und dem Schmelzpunkt 68,2 ° nach zweimaligem Umkristallisieren aus 96 vol.-%igem Alkohol. An (flüssig)-festen Anteilen waren 20,5% vorhanden.

Einwaage:	0,9920 g Fettsäuren		
feste Fettsäuren	0,7605 g	= 76,7 %	— 79,5 %
(flüssig)- „ „	0,1955 g	= 19,7 %	— 20,5 %
	0,9560 g	96,4 %	100,0 %

Die als flüssig abgeschiedenen Anteile waren bei Zimmertemperatur fest. Die Fraktion **111/112** enthielt also, nach der Twitchell-Trennung berechnet, da die festen Säuren — Schmelzpunkt 68,2 °, Jodzahl 1,5 — fast reine Stearinsäure waren, zu ungefähr 80% Stearinsäure und 20% Isoölsäure.

Untersuchung der Fraktion **113.**

Diese höchstschmelzende Fraktion — 0,7 g — mit dem Schmelzpunkt der Kristalle 62,0° und des aus Schmelzfluß erstarrten Glycerides 61,2° hatte die Verseifungszahl 185,0.

0,5615 g Glycerid verbrauchten 0,1027 g KOH. = V.-Z. 184,4
0,2281 g Fettsäuren „ 0,0442 g „ = N.-Z. 193,8 = V.-Z. 185,7
im Mittel 185,0.

Die Verseifungszahl deutete auf ein Aracho-distearin hin, das die Verseifungszahl 183,7 hat. Zum Nachweis der Arachinsäure wurden 0,3105 g Fettsäuren nach Heintz fraktioniert mit Magnesiumacetat in der Weise gefällt, daß die erste und dritte Fraktion etwa je ein Viertel, die mittlere die Hälfte der Fettsäuren enthielt. Dann wurde die Neutralisationszahl der erhaltenen Fettsäuren bestimmt.

1. Fällung 0,0800 g Fetts. verbr. 0.0148 g KOH. = N.-Z. 185.0
2. „ 0,1453 „ „ „ 0,0281 „ „ = „ „ 193,6
3. „ 0,0693 „ „ „ 0,0140 „ „ = „ „ 202,0

Arachinsäure war nach der Neutralisationszahl vor allem in der ersten Fällung vorhanden. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren aus der ersten Fällung betrug nach zweimaligem Umkristallisieren aus 96 vol.-%igem Alkohol 62,0°. Er stieg auch bei weiterem Umkristallisieren nicht an. Deshalb wurde nach Kreis und Roth die Arachinsäure als Bleisalz abzuscheiden versucht. Die so erhaltenen Fettsäuren zeigten den Schmelzpunkt 72,0°, die Fettsäuren der Mutterlauge dagegen nach einmaligem Umkristallisieren 65,8°. Es ist also die Anwesenheit von Arachinsäure mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Eine weitere Reinigung der Fettsäuren war wegen ihrer geringen Mengen nicht möglich.

D. Zusammenfassung.

In dem hydrierten Erdnußöle wurden zwei Glyceride nachgewiesen:

Stearo-diisoolein Schmelzpunkt 28,5°
Isooleo-distearin „ 44,3°.

Als höchstschmelzender Anteil war wahrscheinlich Aracho-distearin vorhanden. Dieses letztere Glycerid konnte nicht rein dargestellt werden, da die Substanzmenge zu gering war.

Es ist auffallend, daß die Untersuchung der einzelnen Fraktionen nur zwei reine Glyceride in größerer Menge ergeben

hat. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß zum ersten Male das Prinzip der Isolierung verschiedener Glyceride durch fraktioniertes Lösen auf ein Fett angewandt wurde, welches eine größere Menge Isoölsäure (41,2%) enthielt. Die Isoölsäure trat dabei in wechselnder Menge in fast allen Fraktionen auf; das Verhältnis Ölsäure : Isoölsäure : Stearinsäure änderte sich in allen Fraktionen. Während in den leichtest löslichen Fraktionen Ölsäure vorherrschte, Isoölsäure in geringeren Mengen und Stearinsäure nur in einigen Prozenten vorhanden war, trat mit steigendem Schmelzpunkt die Isoölsäure mehr und mehr an die Stelle der Ölsäure, die bald ganz verschwand. Die Isoölsäure erreichte ihren höchsten Gehalt mit etwa 66% der Fettsäuren im Stearo-diisoolein. Bei weiterem Ansteigen des Schmelzpunktes wurde unter Bildung von Isooleo-distearin der Anteil der Stearinsäure größer. Isooleo-distearin schmolz bei 44,3°. Glyceride aus nur gesättigten höheren Fettsäuren waren demgegenüber nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Durch das Vorhandensein des schwer trennbaren Gemisches von verschiedenen Glyceriden der Ölsäure, Isoölsäure und Stearinsäure ist der Charakter des Fettes bedingt, der in dem thermischen Verhalten dadurch zum Ausdruck kommt, daß das gehärtete Erdnußöl ein allmähliches Erweichen zeigt.

Die Verseifungszahl schwankt in den einzelnen Fraktionen nur wenig. Die Jodzahl nimmt in den unteren Fraktionen nicht oder nur unwesentlich ab, da hier der steigende Schmelzpunkt durch die auftretende Isoölsäure an Stelle der Ölsäure bedingt ist; die Jodzahl zeigt diesen Übergang natürlich nicht an. Sobald die Stearinsäure ansteigt, nimmt die Jodzahl stetig ab. Das hydrierte Erdnußöl selbst hat dadurch gleichsam einen „gleitenden" Charakter in seinen Eigenschaften.

Triisoosein trat nicht in größeren Mengen auf. Da von der Fraktion **70** ab die Bertram-Trennungen bereits 13,8% gesättigte Fettsäuren und mit steigendem Schmelzpunkt immer größere Anteile an solchen ergaben, so lag von Fraktion **70** ab Triisoolein wahrscheinlich nicht vor. Es besteht aber die Möglichkeit, daß die Fraktion **67** — flüssig unter 9° — in kleinen Anteilen Triisoolein enthält.

Tristearin konnte nicht nachgewiesen werden.

LEBENSLAUF.

Ich bin am 24. August 1905 als Sohn des Rektors Heinrich Hallermann und seiner Ehefrau Tony geb. Brusis zu Arnsberg, Westf., geboren. Nach dem Besuch der Volksschule zu Arnsberg von Ostern 1911 bis Ostern 1915 war ich 9 Jahre lang Schüler des Gymnasiums Laurentianum dortselbst und bestand am 7. März 1924 die Reifeprüfung. Am 1. Juli 1924 begann ich meine Praktikantenzeit in der Engel-Apotheke zu Arnsberg. Die pharmazeutische Vorprüfung bestand ich am 23. Juni 1926. Anschließend war ich als Assistent in Apotheken zu Arnsberg, Hamburg und Bonn tätig. An den Universitäten Bonn, Freiburg i. Br. und Münster studierte ich ab Herbst 1927 Pharmazie und Chemie, besonders Nahrungsmittelchemie. Das pharmazeutische Staatsexamen bestand ich am 7. November 1929 in Freiburg, dort auch das 2. chemische Verbandsexamen am 2. Mai 1931. Die nahrungsmittelchemische Staatsprüfung legte ich am 28. April 1933 in Münster ab und übernahm dann die Stelle als Vorlesungsassistent am pharmazeutischen Laboratorium der Universität Münster.

Ferdinand Hallermann.